

W 2080 - 02

UNIFORM MICRO POROUS FILM MADE OF POLYETHYLENE AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP5021050
Publication date: 1993-01-29
Inventor: YASUGATA KOICHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: *B01D71/26; C08J9/00; C08J9/26; C08L23/04; H01M2/16; B01D71/00; C08J9/00; C08L23/00; H01M2/16; (IPC1-7): B01D71/26; C08J9/00; C08J9/26; C08L23/04; H01M2/16*
- european:
Application number: JP19910166612 19910708
Priority number(s): JP19910166612 19910708

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5021050

PURPOSE: To provide high strength while protruding an adequate rupture ductility and pore diameter by having a three-dimensional mesh structure, containing a polyethylene of a predetermined super high molecular weight, and selecting a porosity, a permeability, and a rupture ductility, etc., of a predetermined value, respectively. **CONSTITUTION:** A micro porous film containing a polyethylene of a super high molecular weight has a three-dimensional mesh structure, and a super high molecular weight polyethylene of at least 2 million in a viscosity average molecular weight is contained by at least 30wt.% of the micro porous film. The micro porous film is designed to have a porosity of not less than 40%, a permeability of not above 450sec/100cc, an elasticity in a mechanical direction of not less than 4000kg/cm², a rupture ductility both in the mechanical direction and in the perpendicular direction of not less than 400%, a bubble point in an ethyl alcohol of 2 to 10kg/cm², and the ratio of a maximum pore diameter to an average pore diameter of not less than 1.6. Whereby, a micro porous film can be provided such that it has an adequate elongation in its width direction while having high strength in the mechanical direction, and furthermore has an adequate pore diameter while being homogeneous.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3121047号

(P3121047)

(45)発行日 平成12年12月25日 (2000. 12. 25)

(24)登録日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.
 H 01 M 2/16
 B 01 D 71/26
 C 08 J 9/00 CES
 9/26 101
 // C 08 L 23:04

F I
 H 01 M 2/16
 B 01 D 71/26
 C 08 J 9/00 CESA
 9/26 101

請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-166612
 (22)出願日 平成3年7月8日 (1991. 7. 8)
 (65)公開番号 特開平5-21050
 (43)公開日 平成5年1月29日 (1993. 1. 29)
 審査請求日 平成10年7月6日 (1998. 7. 6)

(73)特許権者 000000033
 旭化成工業株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (72)発明者 安形 公一
 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工
 業株式会社内
 審査官 三宅 正之
 (56)参考文献 特開 平2-94356 (J P, A)
 特開 昭63-276868 (J P, A)
 特開 平3-241660 (J P, A)
 特開 昭64-51101 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 均質なポリエチレン製微多孔膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】三次元網目構造を有する微多孔膜であつて、粘度平均分子量が、200万以上である超高分子量ポリエチレンを少なくとも該微多孔膜の30wt%以上含有し、気孔率が40%以上、透気度が450sec/100cc以下、機械方向の弾性率が4000kg/cm²以上、機械方向と直角方向の破断伸度が400%以上、エチルアルコールにおけるバブルポイントが2kg/cm³～10kg/cm³であり、平均孔径と最大孔径の比が、1.6以下であることを特徴とする均質な超高分子量ポリエチレン製微多孔膜

【請求項2】粘度平均分子量が、200万以上である超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン混合物と無機微粉体及び可塑剤を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、無機微粉体及び可塑剤をそれぞれ抽出除去

10

及び乾燥し、一軸方向のみに延伸して微多孔膜を得る製造方法において、該可塑剤のSP値が、7.5～8.4と8.5～9.5の少なくとも2種類の混合可塑剤を用い、かつSP値が7.5～8.4の可塑剤量が微多孔性膜(ポリエチレン・無機微粉体)の重量の1%～50%であることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製微多孔膜の製造方法
 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量ポリエチレンを含有する微多孔膜に関する。特に、本発明は三次元網目構造を有する均質な超高分子量ポリエチレンを含有する微多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】微多孔膜は、電池用セパレータ・電解コ

ンデンサー用セパレータ・精密ろ過膜等として用いられている。電池用セパレータ・電解コンデンサー用セパレータには、電池・電解コンデンサーの組立加工性及び信頼性の点から強くて均質な微多孔膜が望まれており、特にリチウム電池などの非水電解液電池用のセパレータには、強くて均質で、かつ電気抵抗の小さな微多孔膜が要求されている。

【0003】また、精密ろ過膜には、適度な孔径を有した強くて均質な微多孔膜が望まれている。微多孔膜の製造方法の一つとして、樹脂と溶媒によって多孔化する方法がある。例えば、特開平2-21559号公報、特開平3-105851号公報などであるが、特開平2-21559号公報に開示されている方法では、高強度の微多孔膜は得られない。また、特開平3-105851号公報に開示されている微多孔膜は、平均貫通孔径が小さいため、浄水器などの多量の水をろ過する精密ろ過膜として適さないばかりでなく、膜厚が薄いためにリチウム電池のセパレータとして用いるには、安全性の点から問題がある。さらに、可塑剤抽出により成形シートが大幅に収縮し、2軸延伸しなければならず、少なくとも一方に向に適度な破断伸度を有さないとといった難点もある。

【0004】他の微多孔膜の製造方法として、樹脂と可塑剤と充填剤からなる混合物の相分離後、可塑剤あるいは可塑剤と充填剤を抽出除去して多孔化する方法がある。例えば、特開昭55-165573号公報であるが、明細書中に記載されているように、一般的な手順及び材料に従って形成した微多孔膜は電気抵抗が高く、すなわち、水等の透過抵抗も高いと考えられ、適度な孔径は有さず、精密ろ過膜としては少なくとも適さず、電気抵抗が高いためセパレータにも適さないと考えられる。

【0005】さらに、特開昭57-49629号公報には、特に可塑剤を限定した微多孔膜の製造方法が開示されているが、この方法によつても、高強度で適度な孔径を有する微多孔膜は得られない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高強度であり、かつ適度な破断伸度及び孔径を有する均質な微多孔膜を提供することを目的としている。本発明で実施されるような、超高分子量ポリエチレンと高分子量ポリエチレンの混合物からなる微多孔膜は公知であるが、多量水ろ過用の精密ろ過膜、安全性の要求されるリチウム電池用セパレータなどに望まれる所期性能を有する微多孔膜は、従来の方法では得られなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、少なくとも粘度平均分子量が200万以上の超高分子量ポリエチレンを含有する微多孔膜において、機械方向に高強度でありながら、幅方向（機械方向に直角な方向）に適度な伸びを有し、さらに適度な孔径を持ち、かつ均質である微多孔膜及びその製造方法を見いだし、本発明を完成し

た。

【0008】すなわち、本発明は、三次元網目構造を有する微多孔膜であつて、少なくとも粘度平均分子量が200万以上の超高分子量ポリエチレンを該微多孔膜の少なくとも30wt%以上含有し、気孔率が40%以上、透気度450sec/100cc以下、機械方向の弾性率が4000kg/cm²以上、機械方向と直角方向の破断伸度が400%以上、エチルアルコールにおけるパブルポイントが2kg/cm²～10kg/cm²であり、平均孔径と最大孔径の比が1.6以下であることを特徴とする均質なポリエチレン製多孔膜である。

【0009】本発明でいうところのポリエチレン、あるいは超高分子量ポリエチレンとしては、エチレンを重合した結晶性の単独重合体もしくはエチレンと10モル%以下のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントン、1-ヘキセンとの共重合体があげられる。三次元網目構造とは、三次元的に樹脂がネットワーク構造をしており、その樹脂のネットワーク構造間が連通孔として孔を形成している構造を言う。

【0010】気孔率は、電池用セパレータとして用いた場合、電解液の含浸性及び電池の内部抵抗の観点から、40%以上であることが望ましく、さらには50%以上であることが望ましい。気孔率が80%以上になると微多孔膜の強度が低下し、取り扱い上不具合を生ずる。透気度は、450sec/100cc以下、好ましくは300sec/100cc以下、さらに好ましくは200sec/100cc以下である。透気度が450sec/100cc以上では、電池用セパレータとして用いた場合、電池の内部抵抗が高くなりすぎ、電池特性を低下させ、精密ろ過膜として用いた場合、透水度が低くろ過効率が悪くなる。

【0011】機械方向（長手方向）の弾性率は、4000kg/cm²以上、好ましくは5000kg/cm²以上、さらに好ましくは6000kg/cm²である。電池用セパレータとして用いた場合、4000kg/cm²以下では、組立加工性・生産性に劣り、実用性が低いと考えられる。機械方向と直角方向（幅方向）の破断伸びは、400%以上、好ましくは450%以上、さらに好ましくは500%以上である。理由は定かではないが、該破断伸びが400%になると、該微多孔膜を不織布とともにプリーツ加工する場合など、機械方向に裂け易くなる。

【0012】エチルアルコールにおけるパブルポイントは、2kg/cm²～10kg/cm²、好ましくは3kg/cm²～9kg/cm²、さらに好ましくは4kg/cm²～8kg/cm²である。エチルアルコールにおけるパブルポイントが2kg/cm²以下では、微多孔膜の孔径が大きく、精密ろ過膜として用いた場合、菌のリークが心配され、特にリチウム電池のセパレータに用いた場合には、内部短絡の発生が心配される。ま

5

た、エチルアルコールにおけるバブルポイントが 10 kg/cm^2 以上では、微多孔膜の孔径が小さすぎて、精密ろ過膜として用いた場合、透気度が小さくなりろ過効率が悪く、電池用セパレータとして用いた場合、電解液の含浸性の低下を招く恐れがある。

【0013】精密ろ過膜として用いる場合には、確実な除菌性を確保するために均質な微多孔膜が望まれ、特にリチウム電池のセパレータとして用いる場合には、電池の内部抵抗の均一性が安全性の確保に必要だと考えられ、同様に、均質な微多孔膜が望まれ、平均孔径と最大孔径の比が 1.6 以上になると均質性に不安がある。好ましくは、1.5 以下、さらに好ましくは、1.4 以下である。

【0014】本発明において膜厚は特に規定していないが、精密ろ過膜としての信頼性及び電池用セパレータとしての信頼性の点から、 $15 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは、 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $25 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$ である。 $1.5 \mu\text{m}$ 以下になると膜厚方向のろ過精度（ディップス効果）に劣り、また電池用セパレータにおいては、内部短絡の心配がある。 $60 \mu\text{m}$ 以上では、精密ろ過膜としては透水度が低下し、電池用セパレータとしては内部抵抗が増加するので、好ましくない。

【0015】本発明で開示するところの三次元網目構造を有する微多孔膜であって、粘度平均分子量が、200万以上ある超高分子量ポリエチレンを少なくとも該微多孔膜の 30 wt % 以上含有し、膜厚が $15 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 、気孔率が 40 % 以上、透気度が $450 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 以下、機械方向の弾性率が 4000 kg/cm^2 以上、機械方向と直角方向の破断伸度が 400 % 以上、エチルアルコールにおけるバブルポイントが $2 \text{ kg/cm}^2 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ であり、平均孔径と最大孔径の比が、1.6 以下であることを特徴とする均質な超高分子量ポリエチレン製微多孔膜は、リチウム電池用微多孔膜として最適である。

【0016】さらに、該微多孔膜表面に開孔している孔の形状については、梢円形が好ましいと考えられる。これは、精密ろ過膜として用いた場合、該微多孔膜表面の開孔が梢円形だと円形に比べ目詰まりしにくくろ過寿命が長いと思われ、該梢円形の長軸と短軸の比が 1.3 以上が好ましく、1.5 以上がさらに好ましい。本発明の微多孔膜は、粘度平均分子量が、200万以上の超高分子量ポリエチレン及び粘度平均分子量が 100 万以下の高分子量ポリエチレンと無機微粉体及び可塑剤の混合物を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、無機微粉体及び可塑剤をそれぞれ抽出除去及び乾燥し、一軸方向のみに延伸して微多孔膜を得る製造方法において、該可塑剤の SP 値が、7.5 ~ 8.4 と 8.5 ~ 9.5 の少なくとも 2 種類の混合可塑剤を用い、かつ SP 値が 7.5 ~ 8.4 の可塑剤量が 微多孔性膜（ポリエチレン

6

・無機微粉体）重量の 1 ~ 50 % 以下であることを特徴とする製造方法によって製造される。

【0017】さらに、単に選ばれた 2 種類以上の混合可塑剤では、強くて適度な孔径を有する微多孔膜は得られない。本発明で開示する特に選ばれた 2 種類以上の可塑剤を用い、かつ少なくとも 1 種類の可塑剤量を制限することにより、成形加工が容易で一軸方向のみの延伸によって、高強度かつ適度な孔径を有した精密ろ過膜・電池用セパレータ等に適した均質なポリエチレン製微多孔膜が得られる。一軸方向のみの延伸で適度な孔径を有し、かつ延伸方向に特に高強度な微多孔膜が得られることは、工業生産上経済性が高いばかりでなく、幅方向に適度な破断伸びを有しているため、機械方向に裂けにくいと言う特徴を有する。

【0018】具体的には、ポリエチレン、可塑剤、無機微粉体を混合、成形後抽出及び乾燥し、さらに延伸することにより製造する。無機微粉体としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウム、微粉タルク等が挙げられる。例えば、ポリエチレン、無機微粉体、可塑剤の混合組成をそれぞれ 10 ~ 40 重量 %、5 ~ 35 重量 %、20 ~ 80 重量 % とし、ヘンシェルミキサー等の通常の混合機で混合した後、押し出し機等の溶融混練装置により混練し、得られた混練物を押し出し成形等により $80 \mu\text{m} \sim 600 \mu\text{m}$ の厚さに成形する。さらに、該成形物から溶剤を用いて可塑剤を抽出除去して 微多孔性膜（ポリエチレン・無機微粉体） とし、続いて無機微粉体の抽出溶剤にて該微多孔性膜から無機微粉体を抽出した後、一軸方向のみに延伸して微多孔膜を得る。

【0019】可塑剤の溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、M E K 等のケトン類、1,1,1-トリクロルエタン等の塩素系炭化水素等一般的有機溶剤が用いられる。本発明に用いられる S P 値が 7.5 ~ 8.4 の可塑剤としては、流動バラフィン、プロセスオイル等の鉱物油等が上げられる。

【0020】また、SP 値が 8.5 ~ 9.5 の可塑剤としては、ジブチルフタレート (D B P)、ジオクチルフタレート (D O P)、ジノニルフタレート (D N P)、ジブチルセバケート (D B S)、トリブチルホスフェート (T B P) 等が挙げられる。SP 値が 7.5 ~ 8.4 の可塑剤は、微多孔性膜（ポリエチレン・無機微粉体） 重量の 1 % から 50 %、好ましくは 2 % ~ 40 %、さらに好ましくは 3 % ~ 20 % である。該可塑剤が 50 % 以上になると、適度な孔径を有する微多孔膜が得られず、1 % 以下では、成形性が悪く製造が困難である。

【0021】該混合可塑剤の量は、混合性及び適度な孔径を有する為にも、ポリエチレンと無機微粉体の和の重量の 50 % ~ 180 %、好ましくは 55 % ~ 150 %、さらに好ましくは 60 % ~ 120 % である。該混合可塑剤量が 50 % 以下では、適度な孔径の微多孔膜は得られ

ず、180%以上になるとポリエチレン・可塑剤・無機微粉体の混合性が低下し成形加工が困難となる。

【0022】粘度平均分子量が200万以上の超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン重量の30wt%以上、好ましくは40wt%以上、さらに好ましくは50wt%以上である。30wt%以下では、高強度の微多孔膜は得られない。超高分子量ポリエチレン以外に成形性の向上をはかるために高分子量ポリエチレンの混合が望ましい。該高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量は100万以下、好ましくは80万以下、さらに好ましくは50万以下である。

【0023】高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン重量の70wt%以下、好ましくは60wt%以下、さらに好ましくは50wt%以下である。また、延伸は一軸方向にのみ延伸する必要がある。当然のことながら二軸延伸することも可能であるが、幅方向に適度な破断伸びが得られないと言う問題がある。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、測定方法を下記に示す。

(1) 膜厚

最小目盛り1μmのダイヤルゲージにて測定した。

(2) 気孔率

10cm角のサンプルを切り出し、サンプルの含水時の重量・絶乾時の重量及び膜厚を測定し、下式から求めた。

【0025】

$$\text{気孔率} = (\text{空孔容積}/\text{微多孔膜容積}) \times 100 (\%)$$

$$\text{空孔容積} = (\text{含水重量} [g] - \text{絶乾重量} [g]) / \text{水の密度} [g/cm^3]$$

$$\text{微多孔膜容積} = 100 \times \text{膜厚} [cm]$$

(3) バブルポイント

ASTM E-128-61に準拠し、エタノール中のバブルポイントを測定した。

(4) 透気度

JIS P-8117に準拠し、東洋精機製B型ガーレー式デンソーメータを用い、標線目盛0~100までに要する時間をストップウォッチで測定した。

(5) 弾性率

島津社製の型式オートグラフAG-A型を用いて、試験片の大きさが幅10mm×長さ100mmでチャック間距離50mm、引張速度200mm/minにおいて引張試験を行い、弾性率を測定した。

【0026】断面積は、(1)項で測定した膜厚×膜幅によって算出した。

(6) 引張破断伸度

島津社製の型式オートグラフAG-A型を用いて、試験片の大きさが幅10mm×長さ100mmでチャック間距離50mm、引張速度200mm/minにおいて引

張試験を行い、チャートから破断までの伸び量を求め、下式により算出した。

【0027】

$$\text{引張破断伸度} = (\text{破断までの伸び量} [mm] - 50 [mm]) / 50 [mm] \times 100 [\%]$$

(7) 平均孔径

ASTM F-316-70に準拠したハーフドライ法によって求めた。

(8) 最大孔径

ASTM E-128-61に準じて、エタノール中のバブルポイントより算出した。

(9) 粘度平均分子量

デカリニンを用い、測定温度135℃でウベローゼ型粘度型により粘度を測定し、Chiangの式により粘度平均分子量を求めた。

【0028】

【実施例1】粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン11重量%と粘度平均分子量30万の高分子量ポリエチレン6重量%と微粉珪酸22重量%とジオクチルフタレート57重量%及び流動パラフィン4重量%をヘンシェルミキサーで混合し、当該混合物をΦ30mm二軸押出機に45.0mm幅のTダイを取り付けたフィルム製造装置で厚さ150μmの膜状に成形した。

【0029】成形された膜は、1, 1, 1-トリクロルエタン中に10分間浸漬し、ジオクチルフタレートを抽出した後乾燥し、さらに60℃の2.5%苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後乾燥した。さらに、該微多孔膜を125℃の加熱された一軸ロール延伸機により膜厚が30μm~40μmになるよう延伸し、115℃の雰囲気下で5秒間熱処理を行った。

【0030】得られた微多孔膜の特性を表1に示す。

【0031】

【実施例2】粘度平均分子量200万の超高分子量ポリエチレンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0032】

【実施例3】ジオクチルフタレート4.6重量%、流動パラフィン1.5重量%以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0033】

【実施例4】粘度平均分子量3.00万の超高分子量ポリエチレン13.5重量%と粘度平均分子量30万の高分子量ポリエチレン3.5重量%と微粉珪酸2.2重量%とジオクチルフタレート5.3重量%及び流動パラフィン8重量%を用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0034】

【実施例5】粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン5.5重量%と粘度平均分子量30万の高分子量ポリエチレン11.5重量%、微粉珪酸2.2重量%と

ジオクチルフタレート 5.3重量%及び流動パラフィン 8重量%をヘンシェルミキサーで混合した以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0035】

【比較例1】ジオクチルフタレート 2.6重量%、流動パラフィン 3.5重量%以外は、実施例1と同様に実施しようとしたが、ヘンシェルミキサーでの混合性が悪く、成形加工に至らなかった。

【0036】

【比較例2】可塑剤として流動パラフィンのみ 6.1重量%を用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0037】

【比較例3】可塑剤としてジオクチルフタレートのみ 6.1重量%を用いた以外は、実施例1と同様に実施しようとしたが、成形加工できなかった。

* 【0038】

【比較例4】可塑剤として、ジオクチルフタレートの代わりに、SP値約10.0のアセチル・トリー-*n*-ブチルシトレーントを用いた以外は、実施例1と同様に実施しようとしたが、成形加工できなかった。

【0039】

【比較例5】可塑剤として、流動パラフィンの代わりに、SP値約7.2のジ-*n*-オクチルテトラヒドロフタレートを用いた以外は、実施例1と同様に実施しようとしたが、成形加工できなかった。

【0040】

【比較例6】特開平2-21559号公報の実施例1に従った方法で微多孔膜を得た。その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	気孔率 (%)	透気度 (SEC/ 1000)	M-D 弹性率 (kg/cm ²)	CMD 破断伸度 (%)	バブル ポイント (kg/cm ²)	最大孔径 と平均 孔径比	膜厚 (μm)
実施例1	63	180	7000	480	5.6	1.5	34
実施例2	63	180	6400	500	5.4	1.5	38
実施例3	59	210	6800	500	6.9	1.5	36
実施例4	66	170	7500	500	5.0	1.5	40
実施例5	66	160	4500	510	5.0	1.5	32
比較例1							
比較例2					10.1以上		
比較例3							
比較例4							
比較例5							
比較例6			4000未満				25

【0042】

【発明の効果】上記構成によれば、高強度で適度な孔径を有する微多孔膜が得られ、特に精密ろ過膜としては、均質であり信頼性の高いろ過膜として、特に非水電解液

電池用セパレータとして、加工性・安全性が高く、低内部抵抗で、かつ均一な低内部抵抗の特性を有するセパレータとして適用できる。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)

H01M 2/14 - 2/18

B01D 71/26

C08J 9/00 CES

C08J 9/26 101